

## 明 細 書

## 多発色ガラス容器およびその製造方法

## 技術分野

- [0001] 本発明は、多発色ガラス容器およびその製造方法に関し、より詳細には、ガラス容器を見る方向によって、当該ガラス容器の色が異なって見えるとともに、高い表面硬度を有する多発色ガラス容器およびその製造方法に関する。

## 背景技術

- [0002] 従来、ガラス用の熱硬化性塗料組成物としては、硬化塗膜の強度に優れ、ガラス表面との密着力に優れていることから、メラミン樹脂が多用されていた。そして、ガラス表面に塗装した後、加熱硬化させることにより、硬化塗膜を形成し、ガラスの装飾性や美的外観性、さらにはガラスの保護性を向上させていた。

しかしながら、かかる熱硬化性塗料組成物からなる硬化塗膜は、ガラス表面に曲面部分や突起部分が存在する場合には、剥離しやすいという問題が見られた。また、これらの硬化性塗料組成物中に、複数の着色剤を添加しても、不均一に分散するだけであって、ガラス容器の装飾性や美的外観性が劣るとともに、硬化塗膜の強度を著しく低下させる場合が見られた。

- [0003] そこで、(A)成分としてのポリオール樹脂(a1)と、イソシアネート化合物と反応する硬化剤(a2)と、からなるフィルム形成性樹脂に対して、(B)成分としてのアルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物と、(C)成分としての大きさが0.1〜40  $\mu\text{m}$  である無機骨材(c1)及び粒径が0.01〜30  $\mu\text{m}$  である有機高分子粒子(c2)からなる少なくとも1種の骨材とを添加してなる塗料組成物が開示されている(特許文献1参照)。

また、ガラス用の熱硬化性塗料組成物として、エポキシ樹脂を主成分とし、それにポリオール化合物を反応させた塗料組成物も開示されている(特許文献2参照)。

しかしながら、いずれの塗料組成物からなる硬化塗膜も強度が不足しており、しかもガラス容器は見る方向にかかわらず、基本的に単一色として認識されるだけであって、ガラス容器の装飾性や美的外観性としては、いまだ不十分であるという問題が見ら

れた。

一方、反射防止膜として、平板なガラス基材の表面に、屈折率が異なる複数の蒸着膜を交互に積層して、多層膜を形成する技術は知られている。しかしながら、反射防止膜の場合、むしろ干渉光の発生を抑制しつつ、透過率を高めることを意図しており、そのような干渉光を積極的に利用して、立体的なガラス容器を見る方向によって、当該ガラス容器の色が異なって見えるように構成した例は見られなかった。

特許文献1: 特開平11-181334号公報 (特許請求の範囲)

特許文献2: 特開平11-80662号公報 (特許請求の範囲)

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] そこで、本発明の発明者らは、上記の問題を鋭意検討したところ、ガラス容器の表面に、屈折率が異なる複数の蒸着膜からなる多層膜を形成することにより、干渉光を積極的に利用して、ガラス容器の色が見る角度によって異なって見えるとともに、表面硬度を著しく向上させることができることを見出し、本発明を完成させたものである。

すなわち、本発明の目的は、ガラス容器を見る方向によって、当該ガラス容器の色が異なって見えるとともに、表面硬度が著しく高い多発色ガラス容器およびそのような多発色ガラス容器が効率的に得られる製造方法を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

[0005] 本発明によれば、ガラス容器の外表面および内面、あるいはいずれか一方の表面に、屈折率が異なる複数の蒸着膜からなる多層膜を、直接的または間接的に備えた多発色ガラス容器が提供され、上述した問題点を解決することができる。

すなわち、このように屈折率が異なる複数の蒸着膜からなる多層膜を備えることにより、ガラス容器を見る方向によって、波長が異なる干渉光が発生しやすくなり、レインボーカラーや玉虫色、さらには鱗粉模様等の複雑な色具合に、ガラス容器の色を認識させることができる。特に、ガラス容器の内部に、着色した内容物が収容されている場合には、極めて複雑な色具合に、ガラス容器の色を認識させることができる。

また、屈折率が異なる複数の蒸着膜からなる多層膜は、複数の無機質材料等を原

材料として使用しているために、樹脂塗膜と異なり、表面硬度を著しく高い値とすることができ。

なお、複数の蒸着膜からなる多層膜は、ガラス容器の表面全体に設ける必要はなく、当該多層膜をパターンニングして、所定の図形、文字、記号を表すことも好ましいし、さらには、ガラス容器を眺めた場合に、視覚できる範囲にのみ形成することも好ましい。

[0006] また、本発明の多発色ガラス容器を構成するにあたり、多層膜が、屈折率が0.1以上異なる二種類の蒸着膜を交互に含むことが好ましい。

このように構成することにより、ガラス容器を見る方向によって、波長が異なる干渉光がさらに発生しやすくなり、ガラス容器において各種の色を認識させることができる。

また、このように構成することにより、蒸着材料の数や蒸着条件のばらつきを少なくすることができ、多層膜の形成を容易かつ安定的に実施することができる。

[0007] また、本発明の多発色ガラス容器を構成するにあたり、多層膜の下層として、シリカ層、クロム層、ジルコニウム層、アルミニウム層の少なくとも一層を含むことが好ましい。

このように構成することにより、ガラス容器と、多層膜との間の密着力を向上させることができ、ガラス容器と、多層膜との間の剥離を容易に防止することができる。

なお、下層としてのシリカ層としては、酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )を主成分とするものであれば良く、クロム層としては、金属クロム(Cr)や酸化クロム( $\text{CrO}_2$ )を主成分とするものであれば良い。同様に、ジルコニウム層としては、金属ジルコニウム(Zr)や酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )を主成分とするものであれば良く、アルミニウム層としては、金属アルミニウム(Al)や酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を主成分とするものであれば良い。

[0008] また、本発明の多発色ガラス容器を構成するにあたり、二種類の蒸着膜として、シリカ層と、チタン層とを交互に、少なくとも二層以上含むことが好ましい。

このように屈折率が比較的小さいシリカ層(屈折率:1.46)と、屈折率が比較的大きいチタン層(屈折率:2.35)と、少なくとも二層以上含むことにより、多発色性を顕著に発揮することができる。

また、このように構成することにより、ガラス容器に対する密着力や表面硬度を高め

ることができるとともに、蒸着条件のばらつきを少なくすることができ、多層膜の形成を容易かつ安定的に実施することができる。

なお、シリカ層としては、酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )を主成分とするものであれば良く、チタン層としては、金属チタン(Ti)、一酸化チタン( $\text{TiO}$ )、および二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )のいずれかを主成分とするものであれば良い。

[0009] また、本発明の多発色ガラス容器を構成するにあたり、複数の蒸着膜の厚さをそれぞれ50〜3,000nmの範囲内の値とすることが好ましい。

このように構成することにより、複数の蒸着膜の内部で発生する歪を小さくすることができるとともに、蒸着条件のばらつきを少なくすることができ、多層膜の形成を容易かつ安定的に実施することができる。

[0010] また、本発明の多発色ガラス容器を構成するにあたり、ガラス容器の外表面または内表面と、複数の蒸着膜との間に、ポリシロキサン系塗膜を備えることが好ましい。

このように構成することにより、ガラス容器と、多層膜との間の剥離を、さらに有効に防止することができる。

また、ポリシロキサン系塗膜の内部に、各種着色剤を添加することができ、ガラス容器を見る方向によって、各種複雑な色具合を認識させることができる。

なお、多層膜との間の剥離を、さらに有効に防止するためには、ポリシロキサン系塗膜の硬度を3H以上の値とすることがより好ましい。

[0011] また、本発明の別の態様は、ガラス容器の表面に多層膜を、直接的または間接的に備えた多発色ガラス容器の製造方法であって、下記工程(1)および(2)を含むことを特徴とする多発色ガラス容器の製造方法である。

(1)ガラス容器を準備する工程

(2)ガラス容器の外表面および内面、あるいはいずれか一方の表面に、屈折率が異なる複数の蒸着膜からなる多層膜を、蒸着法またはスパッタリング法により形成する工程

すなわち、このように屈折率が異なる複数の蒸着膜からなる多層膜を備えることにより、波長が異なる干渉光が発生しやすくなり、ガラス容器を見る方向によって、異なる色が認識されるガラス容器を効率的に得ることができる。

また、屈折率が異なる複数の蒸着膜からなる多層膜は、樹脂塗膜と異なり、屈折率が異なる複数の無機質材料等を使用しているために、表面硬度が著しく高いガラス容器を効率的に得ることができる。

[0012] また、本発明の多発色ガラス容器の製造方法を実施するにあたり、工程(2)において、屈折率が0.1以上異なる二種類の蒸着膜を交互に形成することが好ましい。

このように実施することにより、ガラス容器を見る方向によって、ガラス容器において各種の色を認識できるガラス容器を効率的に製造することができる。

[0013] また、本発明の多発色ガラス容器の製造方法を実施するにあたり、多層膜の下層として、シリカ層、クロム層、ジルコニウム層、アルミニウム層の少なくとも一層を形成することが好ましい。

[0014] また、本発明の多発色ガラス容器の製造方法を実施するにあたり、工程(1)および(2)の間に、工程(1')として、ポリシロキサン系塗膜を形成する工程を含むことが好ましい。

このように実施することにより、ガラス容器と、多層膜との間の剥離を、さらに有効に防止可能なガラス容器を効率的に製造することができる。

また、ポリシロキサン系塗膜の内部に、各種着色剤を添加することができるため、さらに複雑な色具合を認識可能なガラス容器を効率的に製造することができる。

[0015] また、本発明の多発色ガラス容器の製造方法を実施するにあたり、工程(2)において、ガラス容器を回転させながら多層膜を形成することが好ましい。

このように実施することにより、多層膜を均一かつ安定的に形成することができる。

[0016] 本発明の多発色ガラス容器によれば、ガラス容器の表面に、屈折率が異なる複数の蒸着膜(スパッタリング膜を含む、以下、同様である。)からなる多層膜を形成することにより、波長が異なる複数の干渉光が発生しやすくなり、ガラス容器を見る方向によって、レインボーカラーや玉虫色、さらには鱗粉模様等の複雑な色具合に、ガラス容器の色を認識させることができる。

また、ガラス容器の表面に塗膜を有する場合はもちろんのこと、かかる塗膜を有しない場合であっても、ガラス容器の内部に着色した内容物が収容されている場合には、レインボーカラー等の極めて複雑な色具合を、内容物の色と、ガラス容器の色との混

合色として認識させることができる。したがって、各種用途において、ガラス容器の装飾性や美的外観性をさらに向上させることができる。

また、屈折率が異なる複数の蒸着膜からなる多層膜は、複数の無機質材料等を原材料として構成しているために、樹脂塗膜と異なり、表面硬度を著しく高い値とすることができる。したがって、オーバーコート層を設けることなく、ガラス容器の保護性や耐傷性についても、向上させることができる。

さらに、多層膜の下層にシリカ層等を含むことにより、立体的なガラス容器と、多層膜との間の密着力を向上させることができる。したがって、ガラス容器と、多層膜との間の剥離を容易に防止することができる。

また、本発明の多発色ガラス容器の製造方法によれば、屈折率が異なる複数の蒸着膜からなる多層膜を、蒸着法またはスパッタリング法により形成することにより、ガラス容器を見る方向によって、当該ガラス容器の色が異なって見えるとともに、表面硬度が著しく向上した多発色ガラス容器を効率的かつ安定的に提供することができる。

#### 図面の簡単な説明

[0017] [図1](a)～(d)は、多発色ガラス容器の態様を説明するために供する部分断面図である。

[図2](a)～(b)は、多発色ガラス容器の別の態様を説明するために供する部分断面図である。

[図3](a)～(b)は、硬化塗膜を備えた多発色ガラス容器の態様を説明するために供する部分断面図である。

[図4](a)～(b)は、多発色ガラス容器の態様を説明するために供する断面図である。

[図5](a)～(b)は、硬化塗膜を備えた多発色ガラス容器の態様を説明するために供する断面図である。

[図6]硬化塗膜を備えた多発色ガラス容器の製造方法を説明するために供するフローチャートである。

[図7]真空蒸着装置を説明するために供する図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0018] [第1の実施形態]

第1の実施形態は、図1～図5に示すように、ガラス容器2の外面および内面、あるいはいずれか一方の表面に、屈折率が異なる複数の蒸着膜6a～6hからなる多層膜6を、直接的または間接的に備えた多発色ガラス容器8である。

以下、構成要件等に分けて具体的に説明する。

[0019] 1. ガラス容器

(1) 形状

ガラス容器の形状は特に制限されるものでなく、化粧ビンや薬用ビン等のガラス容器における用途に対応させて、ボトルネック型のガラスビン、矩形状のガラスビン、円筒状のガラスビン、異形のガラスビン、矩形状のガラス箱、円筒状のガラス箱、異形のガラス箱等が挙げられる。

また、ガラス容器の形状に関して、外周部に沿って肉厚部を設けたり、あるいは外周部の一部に面取り部を設けたりすることも好ましい。

この理由は、このようなガラス容器であれば、硬化塗膜を形成し、ガラス容器の正面から眺めた場合、外周部の肉厚部や面取り部において干渉光が集光し、より鮮明かつ複雑な色を観察することができるためである。

なお、このようなガラス容器を構成するガラスの種類についても特に制限されるものでなく、ソーダ石灰ガラス、ホウ珪酸ガラス、鉛ガラス、リン酸塩ガラス、アルミノ珪酸塩ガラス等が挙げられる。

[0020] (2) 着色性

また、ガラス容器を構成するガラスとして、無色透明ガラスを好適に用いることができるが、着色透明ガラスや着色半透明ガラスを用いることも好ましい。

この理由は、着色透明ガラスや着色半透明ガラスを用いることにより、内容物の識別性を過度に低下させることなく、干渉光によって、レインボーカラーや玉虫色、さらには鱗粉模様等の複雑な色具合を認識することができるためである。例えば、ガラス容器に収容する内容物が白色の場合、その色の認識を妨げることなく、さらに、干渉光によって、レインボーカラー等の複雑な色具合を明確に認識することができる。

[0021] (3) 硬化塗膜

また、図3～図5に示すように、ガラス容器2の表面に硬化塗膜4を、全面的または

部分的に備えることが好ましい。より具体的には、主剤として、ポリシロキサン系樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、グアナミン樹脂およびこれらの誘導体から構成された硬化塗膜を形成することが好ましい。

特に、ポリシロキサン系の硬化塗膜を備えることにより、後述するように、硬化塗膜の硬さを所望範囲内の値に容易に調整することができ、ガラス容器と、多層膜との間の剥離を有効に防止することができる。

また、硬化塗膜の構成材料として、メラミン樹脂等に、ポリオール化合物、例えば、ヒドロキシル基含有アクリル樹脂、ヒドロキシル基含有エポキシ樹脂、ヒドロキシル基含有ポリエステル樹脂、ヒドロキシル基含有ウレタン樹脂等を反応させて構成したポリオール変性ホルムアルデヒド系樹脂を使用することも好ましい。

この理由は、このようなポリオール変性ホルムアルデヒド系樹脂を使用することにより、ガラスに対する密着力を向上させるとともに、硬化塗膜の平滑性や薄膜性をより向上させることができるためである。

[0022] また、ポリシロキサン系樹脂やメラミン樹脂の主剤に対して、硬化剤(硬化触媒を含む。以下、同様である。)を添加することが好ましい。

このような硬化剤としては、白金、ジブチルスズ、シュウ酸ジメチルエステル、シュウ酸ジエチルエステル、マレイン酸無水物、フタル酸無水物、モノクロロ酢酸ナトリウム塩、モノクロロ酢酸カリウム塩、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジクロロヒドリン、エチルアミン塩酸塩、トリエタノールアミン塩酸塩、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム塩、硫酸アンモニウム塩、尿素誘導体、イミドスルホン酸ニアンモニウム等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

なお、かかる硬化剤の添加量を、主剤100重量部に対して、0.1〜30重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる硬化剤の添加量が0.1重量部未満の値となると、添加効果が発現しない場合があるためであり、一方、かかる硬化剤の添加量が30重量部を超えると、主剤の反応性を制御することが困難となる場合があるためである。

[0023] また、硬化塗膜を構成する熱硬化性組成物中に、各種添加剤を添加することが好ましく、特に、シランカップリング剤を、主剤100重量部に対して、0.5〜20重量部の



範囲で添加することが好ましい。

このようなシランカップリング剤の種類は特に制限されるものではないが、例えば、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノシランカップリング剤を用いることがより好ましい。

[0024] また、硬化塗膜の厚さを1〜100  $\mu$ mの範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる硬化塗膜の厚さが1  $\mu$ m未満の値になると、強度が不足して、ガラス容器の表面から容易に剥離したり、均一に形成することが困難となったりする場合があるためである。一方、かかる硬化塗膜の厚さが100  $\mu$ mを超えると、その上の多層膜が剥離しやすくなる場合があるためである。

したがって、硬化塗膜の厚さを5〜50  $\mu$ mの範囲内の値とすることがより好ましく、10〜30  $\mu$ mの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

[0025] また、JIS K5400に準拠して測定される硬化塗膜の鉛筆硬度を3〜5Hの範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる硬化塗膜の鉛筆硬度が3H未満の値になると、その表面に多層膜を形成した場合に、多層膜の内部応力によって、硬化塗膜ごと剥離しやすくなる場合があるためである。一方、かかる硬化塗膜の鉛筆硬度が5Hを超えると、ガラス容器の角部等において、硬化塗膜自体が剥離しやすくなる場合があるためである。

したがって、かかる硬化塗膜の鉛筆硬度を4〜5Hの範囲内の値とすることがより好ましい。

[0026] 2. 多層膜

本発明において、図1〜図5に示すように、ガラス容器2の外面および内面、あるいはいずれか一方の表面に、屈折率が異なる複数の蒸着膜6a〜6hからなる多層膜6を備えることを特徴とする。

この理由は、このような屈折率が異なる複数の蒸着膜からなる多層膜を備えることにより、波長が異なる干渉光が発生しやすくなり、ガラス容器を見る方向によって、異なる色を認識することができるためである。したがって、ガラス容器の表面に塗膜を有す

る場合はもちろんのこと、かかる塗膜を有しない場合であっても、ガラス容器の内部に着色した内容物が収容されている場合には、極めて複雑な色具合に、ガラス容器の色を認識させることができ、各種用途において、ガラス容器の装飾性や美的外観性を向上させることができる。

また、このような屈折率が異なる複数の蒸着膜からなる多層膜を備えることにより、樹脂塗膜と異なり、表面硬度を著しく高い値とすることができるためである。したがって、オーバーコート層を設けることなく、ガラス容器の保護性や耐傷性についても、向上させることができる。

[0027] なお、屈折率が異なる複数の蒸着膜の構成材料としては、シリカ( $\text{SiO}_2$ 、屈折率:1.46)、ゲルマニウム(Ge、屈折率:4.0)、硫化亜鉛( $\text{ZnS}$ 、屈折率:2.4)、二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ 、屈折率:2.4)、酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ 、屈折率:2.3)、酸化タンタル( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、屈折率:2.1)、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ 、屈折率:2.05)、一酸化ケイ素( $\text{SiO}$ 、屈折率:1.9)、酸化イットリウム( $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、屈折率:1.87)、フッ化鉛( $\text{PbF}_2$ 、屈折率:1.75)、酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ 、屈折率:1.72)、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、屈折率:1.63)、フッ化セリウム( $\text{CeF}_3$ 、屈折率:1.3)、フッ化ランタン( $\text{LaF}_3$ 、屈折率:1.55)、二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ 、屈折率:1.46)、フッ化バリウム( $\text{BaF}_2$ 、屈折率:1.3)、フッ化カルシウム( $\text{CaF}_2$ 、屈折率:1.4)、フッ化マグネシウム( $\text{MgF}_2$ 、屈折率:1.38)、フッ化リチウム( $\text{LiF}$ 、屈折率:1.36)、フッ化ナトリウム( $\text{NaF}$ 、屈折率:1.3)等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

[0028] また、図1(a)～(d)に示すように、多層膜6が、屈折率が0.1以上異なる二種類の蒸着膜6a～6hを交互に含むことが好ましい。

この理由は、このように構成することにより、ガラス容器を見る方向によって、波長が異なる干渉光がさらに発生しやすくなり、ガラス容器において各種の色を認識させることができるためである。

また、このように構成することにより、蒸着材料の数や蒸着条件のばらつきを少なくすることができ、多層膜の形成を容易かつ安定的に実施することができるためである。さらに、このように構成することにより、多層膜の内部応力の発生を低減しやすくなるためである。

[0029] また、多層膜の下層として、シリカ層、クロム層、ジルコニウム層、アルミニウム層の少なくとも一層を含むことが好ましい。

この理由は、このように構成することにより、ガラス容器と、多層膜との間の密着力を向上させることができ、ガラス容器と、多層膜との間の剥離を容易に防止することができるためである。

なお、多層膜の下層として、シリカ層、クロム層、ジルコニウム層、アルミニウム層の厚さは、干渉光を必ずしも発生させる必要がないことから、例えば、10～100nmの範囲内の値とすることが好ましい。

[0030] また、多層膜を二種類の蒸着膜から構成するとともに、当該二種類の蒸着膜として、シリカ層と、チタン層とを含むことが好ましい。

この理由は、このように構成することにより、ガラス容器に対する密着力を高めることができ、多層膜の剥離を有効に防止することができるためである。また、このように屈折率が比較的小さいシリカ層と、屈折率が比較的大きいチタン層と、を含むことにより、多発色性を顕著に発揮することができるためである。さらに、このように特定の蒸着膜から構成することにより、蒸着条件のばらつきを少なくすることができ、多層膜の形成を容易かつ安定的に実施することができるためである。

[0031] また、複数の蒸着膜の厚さをそれぞれ50～3,000nmの範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、各蒸着膜の厚さが50nm未満の値になると、効率的かつ安定的に干渉光を発生することが困難となる場合があるためである。一方、各蒸着膜の厚さが3,000nmを超えた値になると、均一な厚さに形成することが困難となったり、安定的に干渉光を発生することが困難となる場合があるためである。さらに、このように構成することにより、複数の蒸着膜の内部で発生する歪を小さくすることができるとともに、蒸着条件のばらつきを少なくすることができ、多層膜の形成を容易かつ安定的に実施することができるためである。

したがって、複数の蒸着膜の厚さをそれぞれ80～1,000nmの範囲内の値とすることがより好ましく、100～800nmの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

[0032] また、図1(a)～(d)に示すように、複数の蒸着膜6a～6hの厚さが、それぞれ実質

的に等しいことが好ましい。

この理由は、このように構成することにより、波長が異なる干渉光がさらに発生しやすくなり、ガラス容器において各種の色を認識させることができるためである。また、複数の蒸着膜の内部で発生する歪を小さくすることができ、ガラス容器に対する密着力を高めることができるためである。さらに、このように構成することにより、蒸着条件のばらつきを少なくすることができ、多層膜の形成を容易かつ安定的に実施することができるためである。

ただし、図2や図3に示すように、多層膜を構成する複数の蒸着膜の厚さを変えた場合であっても、屈折率や厚さを適宜調節することにより、多層膜のガラス容器に対する密着力を高めつつ、ガラス容器において各種の色を認識させることができる。

[0033] [第2の実施形態]

第2の実施形態は、ガラス容器の表面に多層膜を、直接的または間接的に備えた多発色ガラス容器の製造方法であって、図6に概略工程を示すように、下記工程(1)および(2)を含むことを特徴とする多発色ガラス容器の製造方法である。

(1) ガラス容器を準備する工程

(2) ガラス容器の外表面および内面、あるいはいずれか一方の表面に、屈折率が異なる複数の蒸着膜からなる多層膜を、蒸着法またはスパッタリング法により形成する工程

以下、各工程等に分けて具体的に説明する。

[0034] 1. ガラス容器の準備工程

(1) 塗布工程

図6に示すように、S1において、ガラス容器を作製した後、S2に示すように、表面処理工程を介した後、S3に示すように、塗布工程を設けて、熱硬化性組成物や紫外線硬化性組成物をガラス容器に対して塗布し、それを硬化させることにより、ガラス容器の表面に硬化塗膜を形成することが好ましい。

ここで、熱硬化性組成物等の塗布方法は、特に限定されないものの、例えば、静電塗装法、電着塗装法、ロールコーター法、エアースプレー法、エアレスプレー法、カーテンフローコーター法等を挙げることができる。

そして、これらの塗布方法のうち、より薄膜化が可能で、ガラスの曲面にも均一に塗布することができる一方、塗布装置の構造も簡易であることから、静電塗装法やエアースプレー法を用いることがより好ましい。

[0035] (2) 硬化工程

また、硬化工程における焼き付け条件は、使用する熱硬化性組成物の反応性に応じて適宜変更可能であるが、通常、140℃～250℃、1～120分の条件で行うことが好ましく、150℃～230℃、5分～60分の条件で行うことがより好ましく、160℃～220℃、10分～30分の条件で行うことがさらに好ましい。

なお、熱硬化性組成物が、常温乾燥塗料である場合には、室温で1日～1週間乾燥させることが好ましく、2～4日乾燥させることがより好ましい。

一方、塗布工程において、紫外線硬化性組成物を使用した場合には、紫外線の露光量を例えば、50～1,000mJ/cm<sup>2</sup>の範囲にして、硬化塗膜を形成することが好ましい。

[0036] (3) 表面処理工程

また、ガラス容器と硬化性組成物からなる硬化塗膜との密着性を高めるために、図6のS2に示すように、塗布工程の前に、プライマー層を形成するプライマー工程やガラス容器の表面に対してフレーム処理(火炎処理および珪酸化炎処理)を実施するフレーム工程を設けることが好ましい。

このようなプライマー層を構成するプライマーとしては、エポキシ樹脂系プライマー、ポリウレタン変性エポキシ樹脂系プライマー、及び、ポリエステル樹脂系プライマーからなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。

また、上述したポリオール化合物を含むプライマー、例えば、ポリオール化合物／有機溶剤、ポリオール化合物／シランカップリング剤／有機溶剤、およびポリオール化合物／ホルムアルデヒド系樹脂／シランカップリング剤／有機溶剤をプライマーとして塗装することも好ましい。

[0037] 一方、ガラス容器の表面に対してフレーム処理を実施する際には、珪酸化炎等を用いて、ガラス表面に二酸化珪素(シリカ)の薄膜を形成して、表面の濡れ性を向上させたり、あるいはガラス表面に付着している有機物を排除したりすることにより、ガラ

スに対する硬化塗膜との密着性をより高めることが好ましい。

より具体的には、例えば、珪素化合物やプロパンガスを燃焼ガスとした珪酸化炎（火炎温度：800～1500℃）を、0.5～30秒の条件で吹き付け、ガラス表面を加熱することが好ましい。

なお、フレイム処理（火炎処理）を実施するにあたり、ガラス表面温度については、50～200℃の範囲内の値とすることが好ましく、60～180℃の範囲内の値とすることがより好ましく、70～150℃の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

#### [0038] 2. 多層膜形成工程

次いで、図6におけるS4に示すように、多層膜形成工程を実施するにあたり、例えば、真空蒸着法やスパッタリング法を用いることが好ましい。

すなわち、真空蒸着法やスパッタリング法を採用するとともに、加熱方式として、少なくとも1つの電子銃（EB銃）や、抵抗加熱、高周波誘導加熱、レーザービーム加熱等を備えることが好ましい。

[0039] また、上述したように、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 等を用いて多層膜を形成しても良い。また、基板にバイアス等を加えたり、基板温度を上昇させたり、あるいは冷却したりするなど、蒸着条件を変化させることも好ましい。

また、同一の電子銃で複数の蒸着源を加熱する場合には、電子ビームを走査して各蒸着源を時分割で加熱することが好ましい。

さらに、蒸着膜の組成や厚さの制御方法としては、同一の電子銃で加熱する場合、各蒸着源を走査する時間を制御することが好ましいし、一方、複数の電子銃で加熱する場合には、各蒸着源に対応させて、入力電力を制御する方法を採ることも好ましい。

[0040] なお、図7に、真空蒸着装置10の一例を示すが、少なくとも真空容器12と、真空ポンプ14と、加熱部（電子銃）15と、ガラス容器保持部20と、を備えることが好ましい。また、蒸着源18からの蒸着物の蒸発状態を制御するための加熱部15の駆動制御部16およびシャッター17が設けてあることが好ましい。したがって、当該駆動制御部16を介して、加熱部15から、複数の蒸着源18に対して電子線を照射し、シャッター17を開閉しながら、ガラス容器保持部20に保持されたガラス容器2に対して、屈折率が

異なる複数の蒸着膜からなる多層膜を形成することができる。

そして、ガラス容器2の表面に、屈折率が異なる複数の蒸着膜からなる多層膜を均一かつ安定的に形成するために、真空容器12の内部に、ガラス容器保持部20を回転させるための回転部材22を備えることが好ましい。

すなわち、ガラス容器を、例えば、10〜100rpmの速度で水平方向およびガラス容器の軸方向に沿ってそれぞれ回転させながら多層膜を形成することにより、ガラス容器の表面に、多層膜を均一かつ安定的に形成することができる。

### 実施例

[0041] 以下に実施例を掲げて、本発明の内容を更に詳しく説明する。ただし、本発明の技術的範囲は、これら実施例のみの記載に限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において適宜変更することができる。

#### [0042] [実施例1]

##### 1. 硬化塗膜の形成

ボトルネック型のガラスビン(高さ10cm、直径4cm、ボトルネック部高さ3cm、ボトルネック部直径2cm)に、下記熱硬化性組成物(A〜E)をエアースプレーし、次いで、180℃×20分の条件で焼き付け、厚さが30μmであって、JIS K 5600に基づいた鉛筆硬度が4Hの白色硬化塗膜を形成した。

A:硬化性シロキサン化合物	100重量部
B:シランカップリング剤	5重量部
C:硬化触媒	5重量部
D:酸化チタン	1重量部
E:キシレン	50重量部

#### [0043] 2. 多層膜の形成

次いで、図7に示す真空蒸着装置を用いて、ガラスビンを30rpmで水平方向に回転させながら白色硬化塗膜の上に、厚さ100nmのシリカ層( $\text{SiO}_2$ )と、厚さ100nmのチタン層(Ti)と、厚さ100nmのシリカ層と、厚さ100nmのチタン層と、厚さ100nmのシリカ層と、厚さ100nmのチタン層と、を交互に形成した。すなわち、屈折率が異なる6層の蒸着膜からなる多層膜を形成し、多発色ガラス容器とした。

## [0044] 3. 多発色ガラス容器の評価

得られた多発色ガラス容器につき、以下のような発色性、密着性、および鉛筆硬度の評価を行った。それぞれ得られた結果を表1に示す。

## [0045] (1) 発色性

得られた多発色ガラス容器を垂直方向に立て、それに対して、水平方向に見る角度を0〜180°の範囲で変えて視認し、発色性の評価を行った。

◎: 鮮明なレインボーカラーや玉虫色を視認することができる。

○: やや鮮明なレインボーカラーや玉虫色を視認することができる。

△: わずかにレインボーカラーや玉虫色を視認することができる。

×: 単一色のみ視認される。

## [0046] (2) 密着性

得られた多発色ガラス容器につき、JIS K 5600に基づいた基盤目テープ法を実施し、100基盤目あたりのはがれ数から、下記基準に照らして密着性の評価を実施した。

◎: はがれ数は0個/100基盤目以下である。

○: はがれ数は3個以下/100基盤目である。

△: はがれ数は10個以下/100基盤目である。

×: はがれ数は10個以上/100基盤目である。

## [0047] (3) 鉛筆硬度

得られた多発色ガラス容器につき、JIS K 5600に基づいた鉛筆硬度を測定した。

## [0048] [実施例2〜5]

実施例2〜5においては、ガラスビンにおける白色硬化塗膜の上に、厚さ100nmのシリカ層(SiO<sub>2</sub>)と、厚さ100nmのチタン層(Ti)とを交互に形成して、屈折率が異なる2層、3層、4層および5層の蒸着膜からなる多層膜をそれぞれ形成したほかは、実施例1と同様に多発色ガラス容器を作成して、評価した。

## [0049] [比較例1〜2]

比較例1〜2においては、ガラスビンにおける白色硬化塗膜の上に、厚さ100nmの



シリカ層( $\text{SiO}_2$ )または厚さ100nmのチタン層(Ti)のいずれかを形成したほかは、実施例1と同様に多発色ガラス容器を作成して、発色性等を評価した。

[0050] [表1]

	硬化塗膜	多層膜	発色性	密着性	鉛筆硬度
実施例1	白色塗膜	$\text{SiO}_2/\text{Ti}$ 6層	◎	◎	5H
実施例2	白色塗膜	$\text{SiO}_2/\text{Ti}$ 2層	△	○	2H
実施例3	白色塗膜	$\text{SiO}_2/\text{Ti}$ 3層	○	○	3H
実施例4	白色塗膜	$\text{SiO}_2/\text{Ti}$ 4層	○	◎	4H
実施例5	白色塗膜	$\text{SiO}_2/\text{Ti}$ 5層	○	◎	5H
比較例1	白色塗膜	$\text{SiO}_2$ 1層	×	×	H
比較例2	白色塗膜	Ti 1層	×	×	H

[0051] [実施例6～10および比較例3～4]

実施例1～5および比較例1～2において、ボトルネック型のガラスビンの表面に、白色硬化塗膜を形成しない一方、ガラスビンの内部に白色乳液を充填したほかは、実施例1等と同様に、多発色ガラス容器を作成して、発色性等を評価した。それぞれ得られた結果を表2に示す。

[0052] [表2]

	硬化塗膜	多層膜	発色性	密着性	鉛筆硬度
実施例6	無し	$\text{SiO}_2/\text{Ti}$ 6層	◎	○	5H
実施例7	無し	$\text{SiO}_2/\text{Ti}$ 2層	△	△	2H
実施例8	無し	$\text{SiO}_2/\text{Ti}$ 3層	○	△	2H
実施例9	無し	$\text{SiO}_2/\text{Ti}$ 4層	○	○	3H
実施例10	無し	$\text{SiO}_2/\text{Ti}$ 5層	○	○	4H
比較例3	無し	$\text{SiO}_2$ 1層	×	×	H
比較例4	無し	Ti 1層	×	×	H

#### 産業上の利用可能性

[0053] 本発明の多発色ガラス容器によれば、ガラス容器を見る方向によって、当該ガラス

容器の色が異なって見えるとともに、表面硬度が著しく高いために、芳香剤用ガラス容器、香水用ガラス容器、化粧品用ガラス容器等の用途に好適に使用することができる。

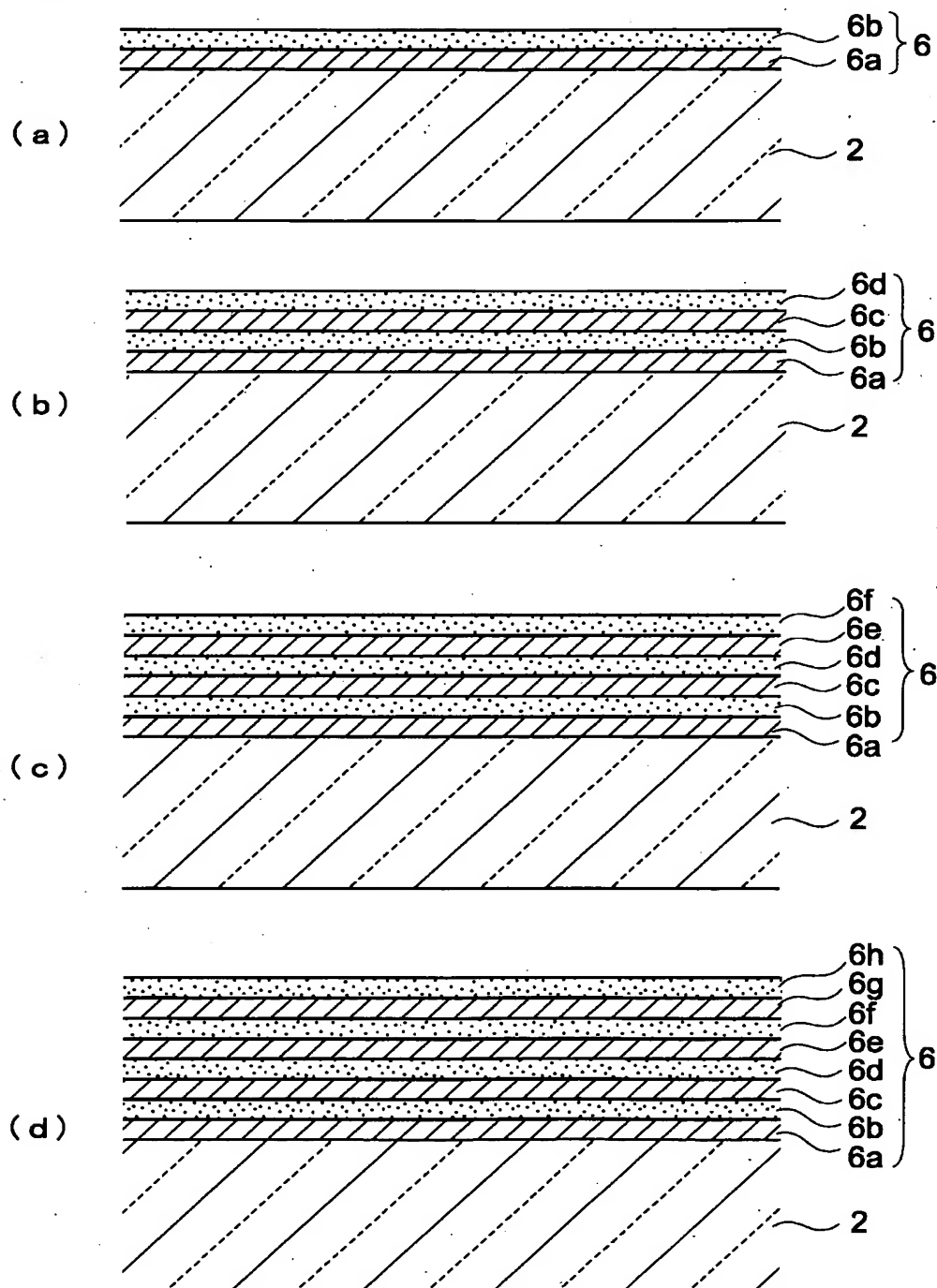
また、本発明の多発色ガラス容器の製造方法によれば、真空蒸着法等によって所定の多層膜を、安定的かつ迅速に形成することができ、比較的安価なガラス容器を提供することができる。

## 請求の範囲

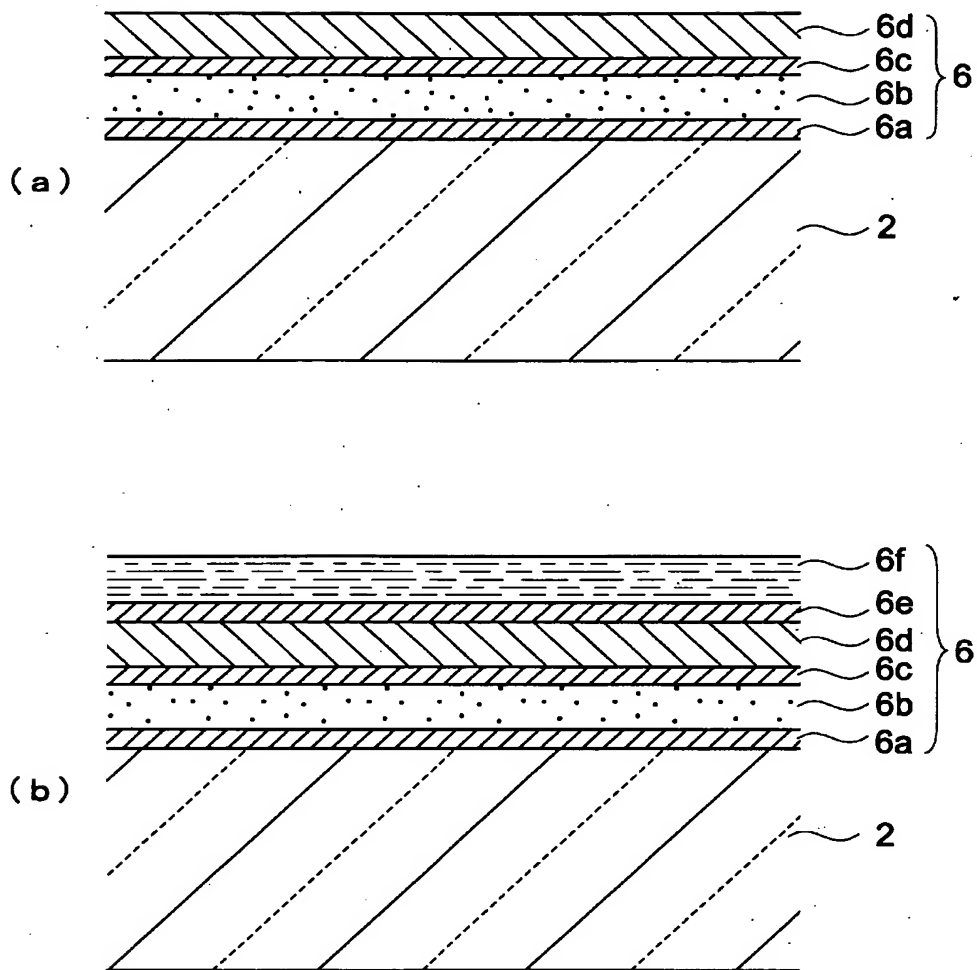
- [1] ガラス容器の外表面および内面、あるいはいずれか一方の表面に、屈折率が異なる複数の蒸着膜からなる多層膜を、直接的または間接的に備えることを特徴とする多発色ガラス容器。
- [2] 前記多層膜が、屈折率が0.1以上異なる二種類の蒸着膜を交互に含むことを特徴とする請求の範囲の第1項に記載の多発色ガラス容器。
- [3] 前記多層膜の下層として、シリカ層、クロム層、ジルコニウム層、アルミニウム層の少なくとも一層を含むことを特徴とする請求の範囲の第1項または第2項に記載の多発色ガラス容器。
- [4] 前記二種類の蒸着膜として、シリカ層と、チタン層とを交互に、少なくとも二層以上含むことを特徴とする請求の範囲の第2項または第3項に記載の多発色ガラス容器。
- [5] 前記複数の蒸着膜の厚さをそれぞれ50〜3,000nmの範囲内の値とすることを特徴とする請求の範囲の第1項〜第4項のいずれか一項に記載の多発色ガラス容器。
- [6] 前記ガラス容器の外表面または内面と、前記複数の蒸着膜との間に、ポリシロキサン系塗膜を備えることを特徴とする請求の範囲の第1項〜第5項のいずれか一項に記載の多発色ガラス容器。
- [7] ガラス容器の表面に多層膜を、直接的または間接的に備えた多発色ガラス容器の製造方法であって、下記工程(1)および(2)を含むことを特徴とする多発色ガラス容器の製造方法。
  - (1)ガラス容器を準備する工程
  - (2)ガラス容器の外表面および内面、あるいはいずれか一方の表面に、屈折率が異なる複数の蒸着膜からなる多層膜を、蒸着法またはスパッタリング法により形成する工程
- [8] 前記工程(2)において、屈折率が0.1以上異なる二種類の蒸着膜を交互に形成することを特徴とする請求の範囲の第7項に記載の多発色ガラス容器の製造方法。
- [9] 前記工程(1)および(2)の間に、工程(1')として、ポリシロキサン系塗膜を形成する工程を含むことを特徴とする請求の範囲の第7項または第8項に記載の多発色ガラス容器の製造方法。

- [10] 前記工程(2)において、ガラス容器を回転させながら多層膜を形成することを特徴とする請求の範囲の第7項～第9項のいずれか一項に記載の多発色ガラス容器の製造方法。

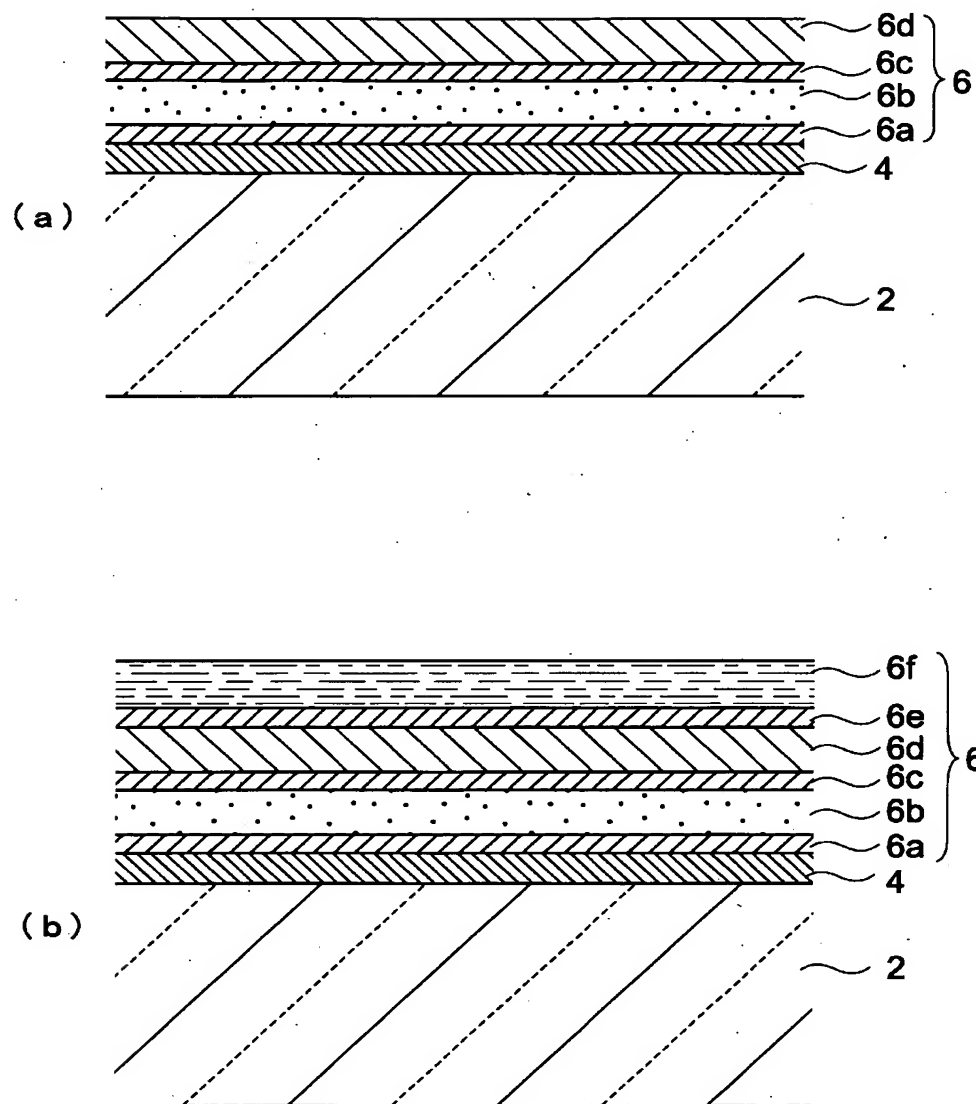
[図1]



[図2]

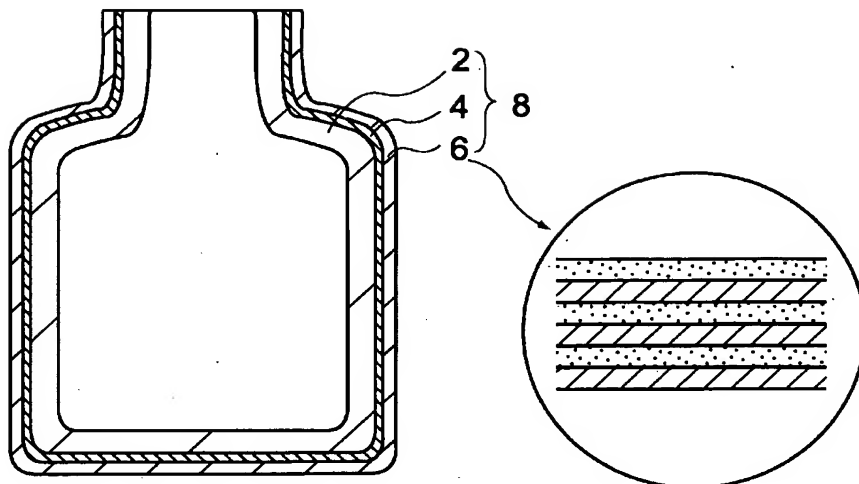


[図3]

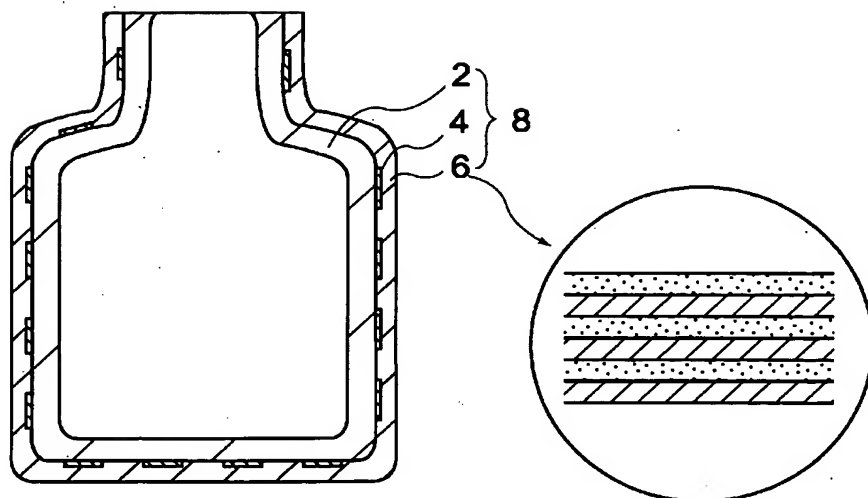


[図4]

(a)



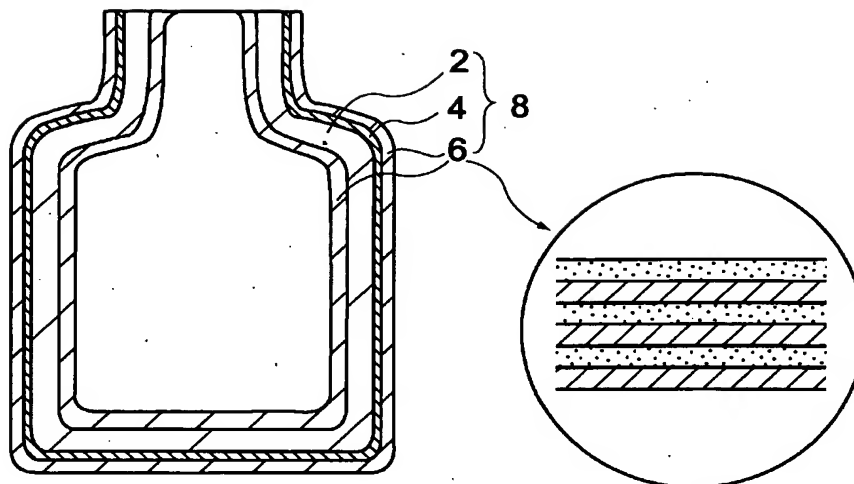
(b)



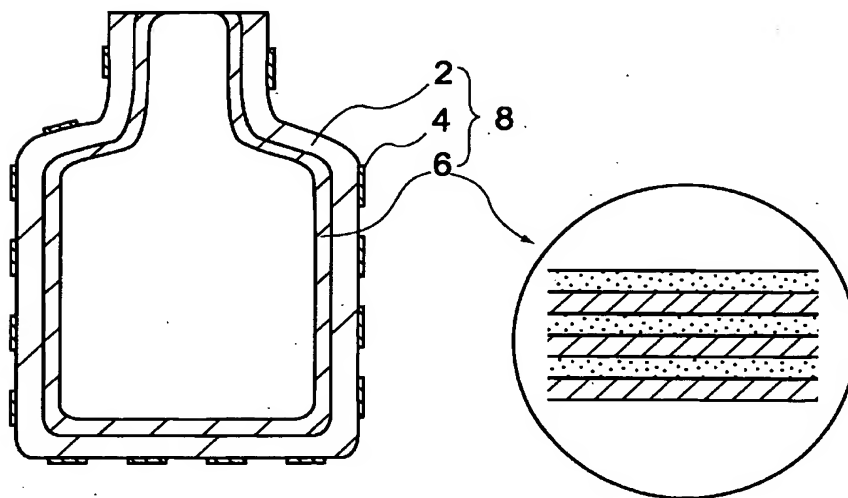


[図5]

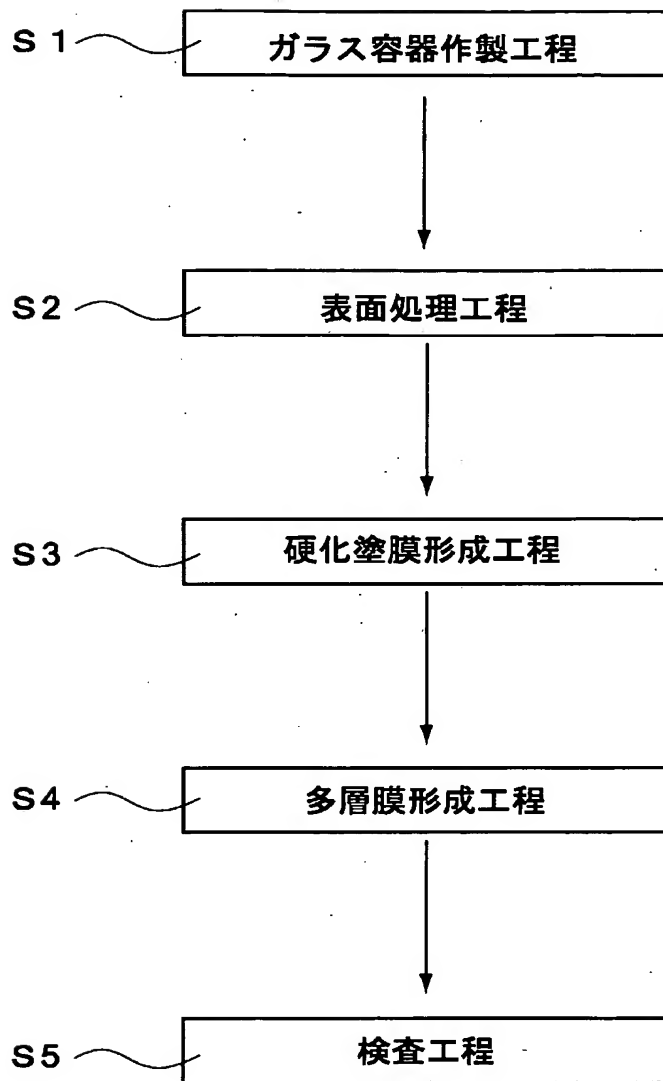
(a)



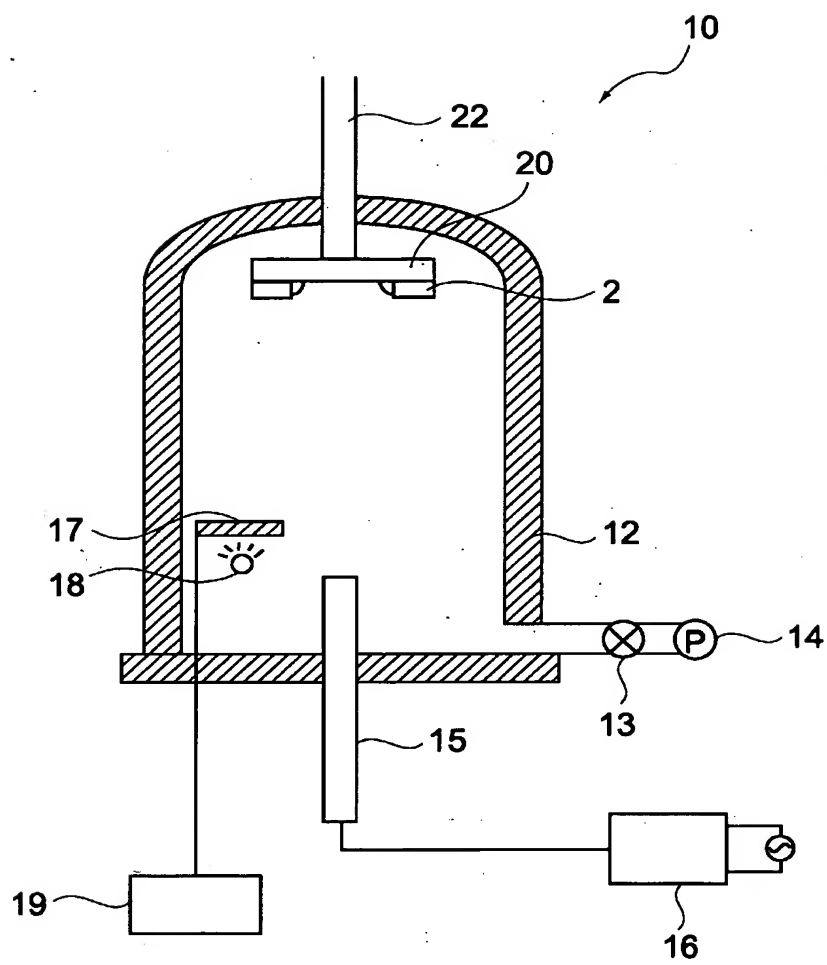
(b)



[図6]



[図7]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004291

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C03C17/36, B65D23/02, 23/08, C03C17/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C03C17/36, B65D23/02, 23/08, C03C17/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996, Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 56-9368 A (Sanyo Vacuum Industries Co., Ltd.), 30 January, 1981 (30.01.81), Claims 1, 2; page 1, left column, line 18 to right column, line 2; page 2, upper right column, line 20 to lower right column, line 6; Fig. 2 (Family: none)	1-10
Y	JP 10-203848 A (Toshiba Glass Kabushiki Kaisha), 04 August, 1998 (04.08.98), Par. Nos. [0002], [0004] (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 April, 2005 (25.04.05)

Date of mailing of the international search report  
17 May, 2005 (17.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004291

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-185945 A (Central Glass Co., Ltd.), 04 July, 2000 (04.07.00), Claims 3, 4; Par. Nos. [0028], [0029], [0038] to [0042]; Figs. 8, 9 (Family: none)	3-6
Y	JP 2001-180983 A (Central Glass Co., Ltd.), 03 July, 2001 (03.07.01), Claim 1; Par. No. [0021] (Family: none)	3-6
Y	WO 97/00134 A1 (Nippon Soda Co., Ltd.), 03 January, 1997 (03.01.97), Claims 1, 3, 4, 9, 16; page 3, lines 15 to 19; page 10, lines 11 to 20; Fig. 1 & EP 0923988 A1 & US 6228480 B1	6,9,10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> C03C17/36, B65D23/02, 23/08, C03C17/38		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. <sup>7</sup> C03C17/36, B65D23/02, 23/08, C03C17/38		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 56-9368 A (三容真空工業株式会社) 1981.01.30, 請求項 1, 2, 第 1 頁左欄第 18 行-同頁右欄第 2 行, 第 2 頁右上欄第 20 行-同頁右下第 6 行, 第 2 図 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 10-203848 A (東芝硝子株式会社) 1998.08.04, 段落【0002】, 【0004】 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2000-185945 A (セントラル硝子株式会社) 2000.07.04, 請求項 3, 4, 段落【0028】, 【0029】, 【0038】 - 【0042】, 図 8, 9 (ファミリ	3-6
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 25.04.2005		国際調査報告の発送日 17.05.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA, J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区役が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官 (権限のある職員) 新居田 知生 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	ーなし)	
Y	JP 2001-180983 A (セントラル硝子株式会社) 2001. 07. 03, 請求項 1, 段落【0021】 (ファミリーなし)	3-6
Y	WO 97/00134 A1 (日本曹達株式会社) 1997. 01. 03, 請求項 1, 3, 4, 9, 16, 第 3 頁第 15-19 行, 第 10 頁第 11-20 行, 第 1 図 & EP 0923988 A1 & US 6228480 B1	6, 9, 10